



3

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 17 890 C 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/00
B 01 D 53/86
F 01 N 3/02

⑦1 Aktenzeichen: 197 17 890.1-43
⑦2 Anmeldetag: 28. 4. 97
⑦3 Offenlegungstag: -
⑦5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 4. 99

DE 197 17 890 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik e.V. an
der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald,
17489 Greifswald, DE

⑦2 Erfinder:

Best, Walter, Dr., 52351 Düren, DE; Conrads,
Johannes, Prof. Dr., 17489 Greifswald, DE; Franke,
Wolf-Dieter, 17491 Greifswald, DE; Müller,
Siegfried, Dr., 17493 Greifswald, DE; Reich,
Wolfgang, 17489 Greifswald, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 43 02 465 C1
DE 1 95 34 950 A1
DE 1 95 25 754 A1
DE 1 95 25 749 A1

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur plasmagestützten Zersetzung von Ruß in Verbrennungsabgasen

⑤7 Die Erfindung betrifft die Zersetzung von Ruß in Abgasen aus Verbrennungsprozessen durch eine Plasmabehandlung. Erfindungsgemäß wird das Abgas in einen nach dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung aufgebauten Behandlungsraum eingeleitet, bei dem mindestens eine der diesen Behandlungsraum ausbildenden Elektroden porös ist. Dabei tritt das Abgas an einem Ende des durch die zwei Elektroden gebildeten Behandlungsraumes ein, wobei das andere Ende verschlossen ist, und durch die poröse Elektrode aus. Die poröse Elektrode ist so gestaltet, daß sie für gasförmige Bestandteile durchlässig ist, aber für die Rußpartikel als Filter wirkt und diese zurückhält. Durch ein Plasma werden die ausgefilterten Rußpartikel mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht.

DE 197 17 890 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und zugehörige Vorrichtung zur Zersetzung von Ruß in Abgasen aus Verbrennungsprozessen, insbesondere in Auspuffgasen von Dieselmotoren oder stationären Motoren, wo der Ruß einer Plasmabehandlung mit einer Vorrichtung, die nach dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung arbeitet, unterworfen wird.

Vor dem Hintergrund zunehmender Umweltbelastungen sind Grenzwerte für Schadstoffemissionen avisiert, die weit über den Stand der Technik hinausgehen. Dies gilt insbesondere auch für Ruß, da sich nach bisherigen Erkenntnissen an diesem gesundheitsschädliche Kohlenwasserstoffe anlagern.

Neben den traditionellen Verfahren zur Beseitigung von giftigen Stoffen und von Ruß aus Verbrennungsprozessen ist auch bereits vorgeschlagen worden, giftige Abgase, die Ruß enthalten, in einer dielektrisch behinderten Entladung zu behandeln.

Das Phänomen der dielektrisch behinderten Entladung, oft auch als stille Entladung oder Wechselspannungsentladung zwischen isolierten Elektroden bezeichnet, ist seit längerem bekannt. Diese Entladungsform zeichnet sich dadurch aus, daß sie bei Normal- und Überdruck betrieben werden kann. Der Druckbereich für den Betrieb solcher Entladungen reicht von einigen 10 mbar bis zu einigen bar und der Elektrodenabstand liegt zwischen 1/10 mm bis einigen mm. Dielektrisch behinderte Entladungen sind dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Dielektrikum zwischen den Elektroden oder auf einer der Elektroden angeordnet ist. Die Entladung wird mit Wechselspannungen im Bereich von einigen Hz bis zu mehreren 100 kHz betrieben, wobei sich bei großflächigen Elektroden zumeist statistisch verteilt zahlreiche kleine Entladungsfäden, auch Filamente genannt, ausbilden. Durch die Isolation begrenzt sich die Entladung nach dem Durchbruch selbständig und die Entladungsdauer beträgt in der Regel nur Bruchteile der Halbperiodendauer. Dadurch kommt es zu keiner nennenswerten Gasaufladung.

Plasmareaktoren, die nach dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung arbeiten, haben entweder eine planare oder koaxiale Formgebung. Eine entsprechende Vorrichtung ist z. B. in der DE-OS 37 08 508 beschrieben.

Es wurde auch vorgeschlagen, beispielsweise in DE-OS 195 25 754 A1 und DE-OS 195 25 749 A1, das Reaktorvolumen in räumlich periodische Strukturen zu unterteilen, so daß in Flußrichtung Entladungszonen und entladungsfreie Zonen entstehen. Die Formgebung weist dabei im Bereich der Entladungszonen Mittel zur Feldüberhöhung auf. In DE-OS 195 25 749 A1 ist dabei ferner vorgesehen, chemisch wirksame Materialien im Bereich der Oberflächen der Strukturen einzubringen.

In der DE-OS 195 34 950 A1 wird ein Reaktor beschrieben, der aus mehreren Modulen mit einer Vielzahl von parallelen und räumlich voneinander getrennten Kanälen in einem dielektrischen Körper mit darin eingebrachten Elektroden besteht.

Eine weitere Version für den Aufbau einer dielektrisch behinderten Entladung ist in der Patentschrift DE 43 02 456 C1 vorgeschlagen worden. Dabei besteht mindestens eine Elektrode aus einem spannungsangeregten Plasma.

Eine andere Möglichkeit des Reaktorbaus wird in der US-PS 4 954 320 benannt. Die Vorrichtung enthält metallische Elektroden, zwischen die eine lose Schüttung von dielektrischen Isolationskörpern, z. B. Keramikugeln, eingebracht ist. Eine ähnliche Variante stellt die Vorrichtung nach DE-OS 44 16 676 A1 dar. Bei dieser ist der Raum zwischen

plattenförmigen Elektroden mit Isolierstoffkörpern ausgefüllt, die auf ihrem gesamten Querschnitt von Kanälen durchzogen sind oder Poren enthalten.

Zur Beeinflussung der plasmachemischen Reaktionsabläufe wurde auch vorgeschlagen, dem zu behandelnden Abgas bestimmte Additive zuzuführen. So wird beispielsweise in der DE 42 31 581 A1 einer Vorrichtung zur Abgasreinigung eine Zuführung für Beimischungen zugeordnet.

Bei den nach dem Stand der Technik aufgebauten Reaktoren strömt der zu behandelnde Abgasstrom längs zu den parallel zueinander verlaufenden Elektrodenflächen durch den Entladungsraum. Er tritt an einem Ende des durch die zwei Elektroden gebildeten Entladungsraumes ein und am anderen Ende aus, auch unabhängig davon, ob zwischen den Elektroden eine Schüttung von Isolierstoffkörpern eingebracht ist. In Vorrichtungen, die nach dem Stand der Technik aufgebaut sind, muß bei mit Ruß beladenen Abgasen so lange eine Behandlung erfolgen, bis die Rußpartikel komplett zu CO₂ umgesetzt oder anderweitig gebunden sind. Bei wechselnder Last, Strömungsgeschwindigkeit und letztlich unterschiedlicher Beladung des Abgases mit Ruß, muß die Längenausdehnung so bemessen sein, daß auch im ungünstigsten Fall eine komplette Zersetzung erfolgt. Unter Praxisbedingungen wäre eine unangemessene Längenausdehnung des Behandlungsraumes erforderlich und zudem die Effektivität des Reinigungsprozesses für andere Schadstoffkomponenten durch die unnötig lange Behandlungsdauer herabgesetzt. Ferner erhöht sich dadurch der Energieverbrauch.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren und zugehörige Vorrichtung zur Zersetzung von Ruß zu schaffen, wodurch bei allen betriebsbedingten Schwankungen des Rußanteils im zu behandelnden Abgas ein wirtschaftliches und sicheres Arbeiten ermöglicht wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Abgas in einen nach dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung aufgebauten Behandlungsraum eingeleitet wird, bei dem mindestens eine der diesen Behandlungsraum ausbildenden Elektroden porös ist, und daß das Abgas durch diese poröse Elektrode strömt. Dabei tritt das Abgas an einem Ende des durch die zwei Elektroden gebildeten Behandlungsraumes ein, wobei das andere Ende verschlossen ist, und durch die poröse Elektrode aus. Die poröse Elektrode ist so gestaltet, daß sie für gasförmige Bestandteile durchlässig ist, aber für die Rußpartikel als Filter wirkt und diese zurückhält.

Vorteilhaft ist es, daß so unabhängig von unterschiedlicher Beladung des Abgases mit Ruß eine Abgabe des Rußes an die Umgebungsummosphäre vermieden wird. Durch die Zersetzung im Plasma ist ferner auch keine hohe Temperatur des Abgases oder eine Einrichtung zur Aufheizung erforderlich, um den Kohlenstoff zur Reaktion zu bringen. Als weiterer Vorteil hat sich gezeigt, daß der parallel aus der Zersetzung von giftigen Bestandteilen des Abgases, beispielsweise NO_x, freigesetzte Sauerstoff durch den Kohlenstoff gebunden wird, und so eine Autoxidation anderer unerwünschter Zwischenprodukte eingeschränkt wird. Durch den Einsatz einer porösen Elektrode im Behandlungsraum wird ferner erreicht, daß andere schädliche Beiprodukte des Abgases, insbesondere in Form von Aerosolen, weitgehend zurückgehalten und zersetzt werden.

Das Verfahren und die zugehörige Vorrichtung mit weiteren Merkmalen und Vorteilen werden nachfolgend anhand von Figurenbeschreibungen näher erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 schematisch das Prinzip einer Vorrichtung,

Fig. 2 den prinzipiellen Aufbau mit einer aus zwei Teilen bestehenden porösen Elektrode und

Fig. 3 den Schnitt durch eine Ausführung mit unterschiedlicher Elektrodenformgebung.

Die Fig. 1 verdeutlicht den prinzipiellen Aufbau einer für den erfindungsgemäßen Gebrauch vorgesehenen Vorrichtung schematisch. Durch ein elektrisch leitendes Material 3 und einem darauf befindlichen Isolationsmaterial 4 ist eine isolierte Elektrode gebildet. Dieser gegenüber angeordnet ist eine poröse Elektrode 6, die vorzugsweise elektrisch leitfähig ist und beispielsweise aus reaktionsverbundenem Siliziumkarbid besteht. Zwischen diesen Elektroden ist ein Behandlungsraum 5 ausgebildet, in welchem bei Anlegen einer Wechselspannung an die Elektroden mit einer Wechselspannungsversorgung 9 eine Gasentladung betrieben werden kann. Die Vorrichtung wird von einem Gehäuse 8 begrenzt und besitzt einen Gaseinlaß 1, einen Gasauslaß 2 und einen Verschuß 10 an einem Ende des Behandlungsraumes 5. Zwischen Gehäuse 8 und der porösen Elektrode 6 ist ein Gasraum 7 zur Aufnahme und Weiterleitung des behandelten Gases in den Gasauslaß 2 ausgebildet.

Der Gasstrom wird durch die so gebildete Vorrichtung geleitet, insbesondere durch die poröse Elektrode 6. An dieser porösen Elektrode erfährt der Abgasstrom beim Durchtritt eine Beruhigung und es werden insbesondere die Rußpartikel 11 zurückgehalten. Bei Herbeiführen einer Gasentladung mit der Wechselspannungsversorgung 9 wird der Kohlenstoff mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht, so daß dieser vollständig oxidiert. Der Betrieb der Gasentladung kann abhängig vom Beladungszustand der porösen Elektrode mit Partikeln auch geregelt sein. Durch einen geeigneten Sensor, beispielsweise einen Druckmesser, wird der Zustand ermittelt und das Zu- oder Abschalten der Wechselspannungsversorgung 9 entsprechend ausgelöst.

Im Fall, daß der Abgasstrom nicht ausreichend Sauerstoff enthält oder der Sauerstoffanteil aus den Zersetzungsprodukten zu gering ist, kann dem Abgasstrom auch Umgebungsluft beigegeben werden, indem dem Gaseinlaß 1 eine geeignete Einrichtung für Beimischungen zugeordnet wird.

An Stelle der aus einem elektrisch leitfähigem Material ausgebildeten porösen Elektrode 6 kann aber auch ein elektrisch nicht leitfähiges Material verwendet werden. In diesem Fall muß die poröse Elektrode 6 als eine isolierte Elektrodenkonfiguration ausgebildet sein, die sich aus zwei Bestandteilen zusammensetzt. Dabei kann auch die Elektrodenkonfiguration der isolierten Elektrode, bestehend aus 3 und 4, gleichartig wie die andere Elektrode aufgebaut sein, da die Entladung durch den porösen nicht leitenden Teil der Elektroden begrenzt wird.

Eine solcherart aufgebaute Vorrichtung ist in der Fig. 2 schematisch veranschaulicht. Die poröse Elektrode besteht aus einer elektrisch nicht leitenden Schicht 6a und einem Geflecht eines elektrisch leitenden Materials 6b. Das elektrisch leitende Material 6b kann auch siebförmig aufgebaut sein oder anderweitig mit Öffnungen versehen sein. Wichtig ist nur, daß der Gasdurchtritt gewährleistet ist. Die in diesem Beispiel gleichartig aufgebauten Elektroden sind gegenüberliegend angeordnet und bilden dazwischen den Behandlungsraum 5 aus, wobei die elektrisch nicht leitende Schicht 6a auf der Seite des Behandlungsraumes 5 angeordnet ist und das leitende Material 6b auf der Seite des Gasraumes 7. Auf diese Art ist eine dielektrisch behinderte Entladungskonfiguration mit zwei gleichartigen isolierten Elektroden ausgebildet, durch die zuvor behandeltes Abgas aus dem Behandlungsraum 5 in den durch ein Gehäuse 8 gebildeten Gasraum 7 strömen kann und über einen Gasauslaß 2 in die Umgebungsatmosphäre.

Die zuvor beschriebene zweiteilige Elektrode kann auch aus einer porösen elektrisch nicht leitenden Schicht 6a und einem elektrisch leitenden Material 6b mit gleichfalls porö-

sen Eigenschaften aufgebaut sein, ohne daß der Charakter der Erfindung geändert ist. So können die verschiedenen Bestandteile 6a und 6b der porösen Elektrode beispielsweise unterschiedlich dotiertes SiC sein.

Bei Benutzung einer porösen Elektrode, die als eine isolierte Elektrodenkonfiguration ausgebildet ist, kann in einer anderen Ausführung auch auf das Isolationsmaterial 4 verzichtet werden, so daß die dielektrisch behinderte Entladung zwischen dem elektrisch leitenden Material 3 und der aus den Bestandteilen 6a und 6b gebildeten porösen Elektrode ausgebildet ist.

Zur Unterstützung von plasmachemischen Reaktionsabläufen kann die poröse Elektrode 6 oder die Schicht 6a auch aus einem katalytisch wirkenden Material aufgebaut sein oder mit diesem belegt sein, wobei zum erfindungsgemäßen Gebrauch die Porosität erhalten bleiben muß.

Es ist auch möglich, das Isolationsmaterial 4 der anderen Elektrode mit einem katalytisch wirkenden Material zu belegen, oder beide Elektroden mit unterschiedlich wirkenden katalytischen Materialien auszustatten.

Schließlich kann auch die Temperatur in eine Optimierung der Reaktionsabläufe einbezogen werden, indem eine Vorrichtung mit einer geeigneten Kühlung ausgestattet wird oder umgekehrt mit einer Einrichtung zur Aufheizung.

Die Formgebung der Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens kann planar oder koaxial sein. Es können aber auch Elemente beider Formgebungen vorteilhaft kombiniert werden.

In Fig. 3 ist der Schnitt durch eine solcherart geformte Ausführung der Vorrichtung gezeigt. Darin bilden ein elektrisch leitendes Material 3 und ein Isolationsmaterial 4 zusammen eine koaxiale isolierte Elektrode. In diese als Rohr ausgebildete isolierte Elektrode ist die poröse Elektrode 6, die als Hohlquader geformt ist, eingebracht.

Durch beide Elektroden ist wieder ein Behandlungsraum 5 gebildet, der in diesem Beispiel vierteteilt ist, und dessen Gasraumdicke entsprechend der Koaxialform und der planaren Form der beiden Elektroden variiert.

Durch diese spezielle Elektrodenausformung wird einerseits erreicht, daß die Spannungen zum Zünden der Entladung niedriger liegen, da auch sehr kleine Gasraumdicken vorhanden sind, die einen kleineren Spannungsbedarf haben und nach dem Zünden die anderen Entladungsstrecken in der Zündung durch sogenannte Konditionierungseffekte unterstützen. Andererseits ist die Spaltweite des Entladungsraumes an vielen Stellen weit genug, um eine Verstopfung des vierteilten Behandlungsraumes 5 zu vermeiden.

Die dargestellte Ausführungsvariante benötigt keine Abstandshalter zwischen den Elektroden, da der Quader sich in das Rohr einpaßt. Im Fall, daß der Quader kleiner ist, sind wieder geeignete Abstandshalter zwischen den Elektroden anzubringen.

Die Zufuhr des zu behandelnden Gases erfolgt über ein Ende oder beide Enden des Behandlungsraumes 5 durch eine hier nicht dargestellte geeignete Gaszufuhr senkrecht zur Bildebene. Im Fall der Gaszufuhr über ein Ende ist das andere Ende wieder in geeigneter Weise verschlossen. Das Gas strömt nach der Behandlung durch die poröse Elektrode 6 in den Gasraum 7 und wird von dort über einen entsprechenden Gasauslaß an die Umgebung abgegeben.

Die Ausführungsvariante nach Fig. 3 kann wieder mit den zuvor beschriebenen Merkmalen von Ausführungsvarianten und/oder den genannten Ergänzungen abgewandelt sein.

Als weitere vorteilhafte Ausführung (hier nicht näher in einer Figur dargestellt) kann Gasraum 7 der vorbeschriebenen Beispiele so gestaltet sein, daß auch in diesem eine Plasmabehandlung ausgeführt werden kann, so daß dadurch eine Nachbehandlung des zuvor behandelten Abgases erfolgt. Zu

diesem Zweck ist in den Gasraum 7 eine isolierte Elektrodenkonfiguration einzubringen und mit geeigneten Abstandshaltern zu fixieren. Zwischen dieser isolierten Elektrode und der porösen Elektrode 6 ist dann ein weiterer Behandlungsraum ausgebildet. Zusammen mit dem ersten Behandlungsraum 5, der in den oberen Beispielen beschrieben wurde, ist somit eine Mehrfachbehandlung des Abgases möglich.

Die geometrischen Abmessungen der Reaktorkonfiguration sind an die zu behandelnde Volumenmenge und Rußbelastung des Abgases angepaßt. Bei hohem Gasdurchsatz können die vorgeschriebenen Vorrichtungen strömungsmäßig mit mehreren parallel betrieben werden.

Für die Gasraumdicken des Behandlungsraumes 5 werden Werte entsprechend dem Stand der Technik gewählt. Die Wandstärke der porösen Elektrode liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 5 mm, es sind aber auch andere Dicken möglich. Der Porendurchmesser des porösen Materials wird vorzugsweise von 3 µm bis 200 µm gewählt, kann aber auch andere Werte haben.

zeichnet, daß mindestens eine poröse Elektrode 6 aus Siliziumkarbid besteht.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur plasmagestützten Zersetzung von Ruß in Verbrennungsabgasen, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Abgas durch einen Behandlungsraum 5 leitet in dem man die Rußpartikel 11 aus dem Abgas ausfiltert und durch ein Plasma mit Sauerstoff zur Reaktion bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man behandeltes Abgas von einem ersten Behandlungsraum 5 über eine poröse Elektrode in mindestens einen weiteren Behandlungsraum strömen läßt und dort durch ein Plasma nachbehandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Plasma in Abhängigkeit von der Partikelbelastung einer porösen Elektrode 6 zu- oder abschaltet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Sauerstoff aus Komponenten des Abgases für die Reaktion nutzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Sauerstoff aus beigemischter Luft für die Reaktion nutzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion durch katalytisch wirkende Mittel unterstützt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion durch thermische Mittel wie Kühlung und Aufheizung unterstützt.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens entsprechend den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Behandlungsraum 5 als eine dielektrisch behinderte Entladung mit zwei Elektroden gestaltet ist, von denen mindestens eine porös ist und für Rußpartikel als Filter wirkt.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß nicht alle Flächenelemente der beiden Elektroden orthogonal zueinander stehen, so daß damit an einem Abschnitt des Behandlungsraumes unterschiedliche Gasraumdicken ausgebildet sind.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektrode planar gestaltet ist oder in der Formgebung planare Elemente enthält wie bei einer Quaderform, und die andere Elektrode eine koaxiale Form aufweist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,

- Leerseite -

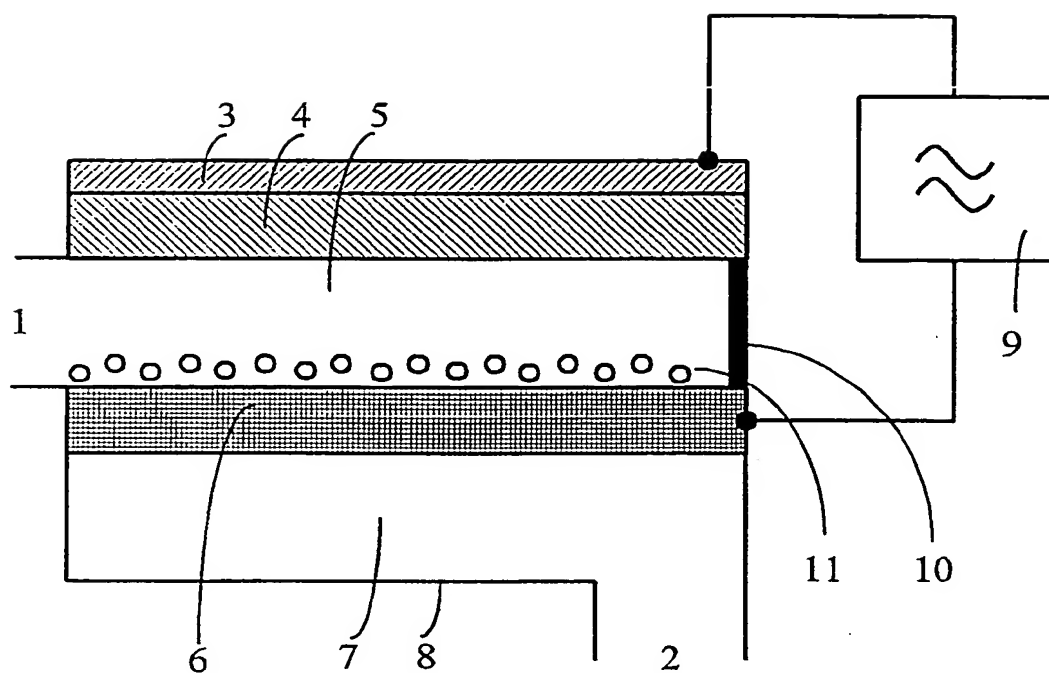


Fig. 1

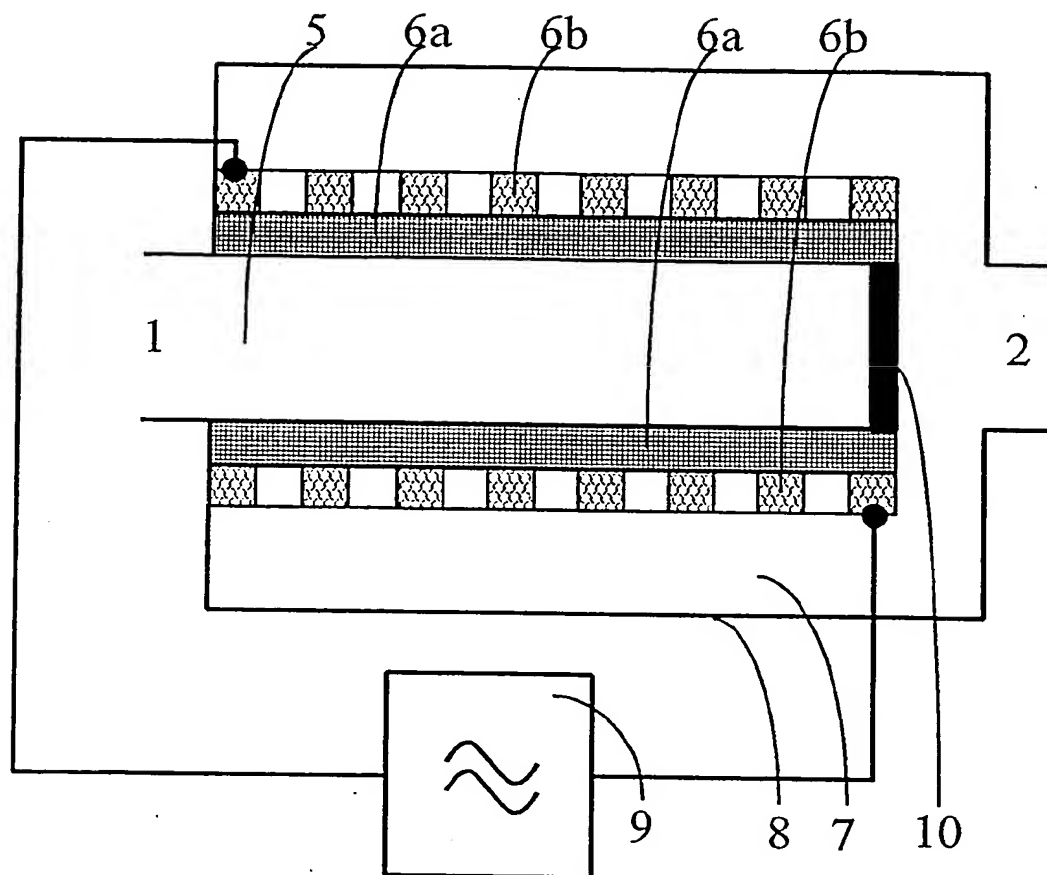


Fig. 2

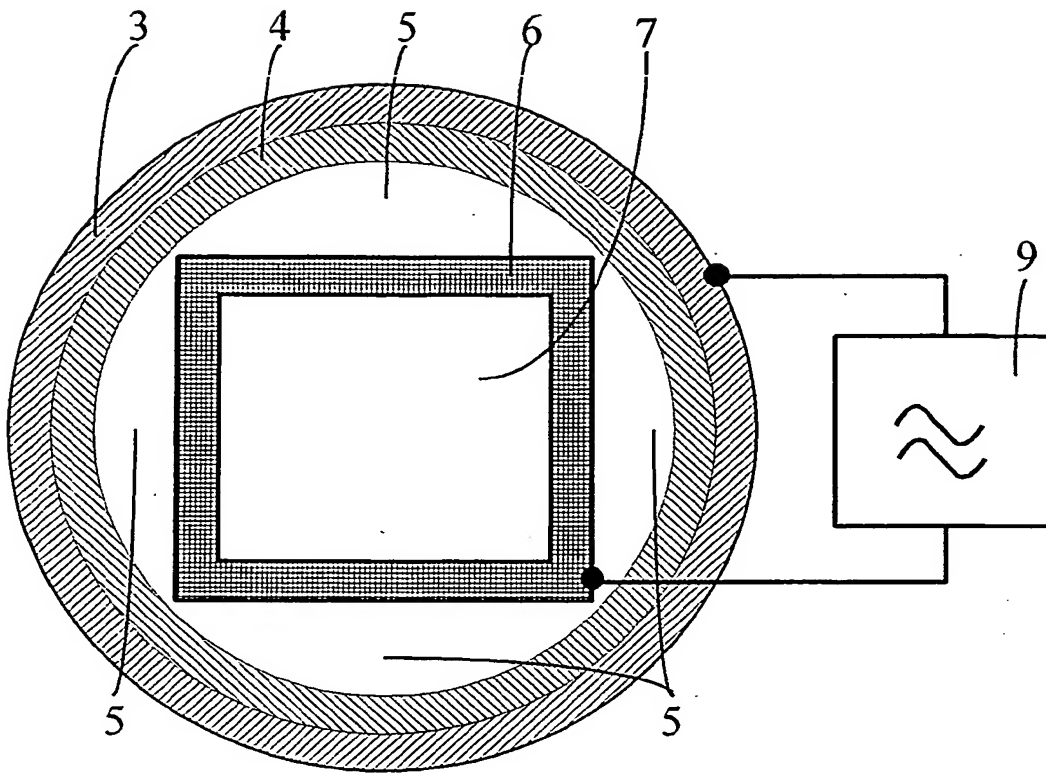


Fig. 3